

PRODUCTION OF AMINES FROM ALCOHOLS

Patent number: DE1953263

Publication date: 1972-02-17

Inventor: CORR HUBERT DR; BOETTGER GUENTER DR;
HOFFMANN HERWIG DR; TOUSSAINT HERBERT DR;
WINDERL SIEGFRIED DR

Applicant: BASF AG

Classification:

- **international:** *B01J23/72; B01J23/755; B01J23/76; B01J23/89;*
B01J27/185; B01J27/188; B01J27/198; B01J23/90;
B01J23/72; B01J23/755; B01J23/76; B01J23/89;
B01J27/14; B01J23/90; (IPC1-7): C07C85/06
- **european:** B01J23/72; B01J23/755; B01J23/76; B01J23/89G;
B01J27/185A; B01J27/188; B01J27/198

Application number: DE19691953263 19691023

Priority number(s): DE19691953263 19691023

Also published as:

NL7015579 (A)
 GB1319495 (A)
 FR2066157 (A5)
 BE757840 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE1953263

Abstract of corresponding document: **GB1319495**

1319495 Ammination catalysts BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG 22 Oct 1970 [23 Oct 1969]
50118/70 Heading BIE [Also in Divisions C2 and C3] Amines are produced by reacting an alcohol with a stoichiometric excess of ammonia or a primary or secondary amine at elevated temperature and pressure in the presence of hydrogen and a supported hydrogenation catalyst containing elemental Co, Ni and Cu in the proportion, based on Co+Ni+Cu, of 5-30% by weight of Cu and 70-95% by weight of Co+Ni, the ratio by weight of Co to Ni being from 4:1 to 1:4. The catalyst may also contain up to 20% by weight (based on Co+Ni+Cu) of one or two of Mn, Cr, Zn, V and Ag, as metal or in the lowest state of valency obtained with hydrogen reduction; up to 20% by weight (based on the metal content of the catalyst, and calculated as P₂O₅ or B₂O₃) of H₃PO₄ and/or H₃BO₃ or oxides, salts or pyro- or poly-forms thereof; and/or up to 20% by weight (based on the metal content of the catalyst) of an alkali metal or alkaline earth metal. Suitable carriers are alumina and silica. The catalysts may be prepared by precipitating the metal components (with or without the acids or their salts), as such or onto the powdered carrier, from aqueous solutions of their salts, e.g. with Na₂CO₃ or NaOH, or applying the precipitate to the carrier, washing, drying, molding into tablets or pellets, and heating, e.g. at 300-800°C. Or the carrier is impregnated with aqueous solutions of the nitrates of the metals, and heated to 300-800°C. The catalyst is reduced with hydrogen prior to use.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)

Int. Cl.:

C 07 c, 85/06

C 07 c, 91/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 q, 1/00

12 q, 32/01

(10)

Offenlegungsschrift 1953 263

(11)

Aktenzeichen: P 19 53 263.9

(21)

Anmeldetag: 23. Oktober 1969

(22)

Offenlegungstag: 17. Februar 1972

(23)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(31)

Datum:

(32)

Land:

(33)

Aktenzeichen:

(34)

—

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Corr. Hubert, Dr.; Boettger, Günter, Dr.; 6700 Ludwigshafen;
Hoffmann, Herwig, Dr.; Toussaint, Herbert, Dr.; 6710 Frankenthal;
Winderl, Siegfried, Dr., 6900 Heidelberg

(55)

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

GB-PS 833 589

FR-PS 1 542 024

US-PS 3 151 115

DT 1953 263

Unser Zeichen: O.Z. 26 439 Schs/Pj

6700 Ludwigshafen, den 22.Okt.1969

Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen

Aus der englischen Patentschrift 679 014 und der amerikanischen Patentschrift 3 022 349 ist es bekannt, Amine durch Umsetzen von Alkoholen mit Ammoniak an Kupferkatalysatoren herzustellen. Die Umsetzung ist hierbei jedoch sehr unvollständig und bedingt zum Teil eine Nachaminierung über einen Nickelkatalysator. Außerdem werden vorwiegend Dialkylamine gebildet.

Nach einem weiteren in der amerikanischen Patentschrift 3 151 115 beschriebenen Verfahren verwendet man Katalysatoren aus Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Chrom, Molybdän und Thorium für die Herstellung von Aminen und Polyaminen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Anteil von N-disubstituierten Aminen an den gebildeten Aminen. So entsteht zum Beispiel aus Äthanolamin neben Äthylendiamin ein beträchtlicher Anteil an nicht erwünschtem Piperazin. Das gleiche trifft auch für die deutsche Auslegeschrift 1 170 960 zu, wo Raney-Nickel als Katalysator verwendet wird.

Aus der britischen Patentschrift 833 589 ist es ferner bekannt, Oxide des Nickels, Kobalts oder Kupfers oder ihre Mischungen als Katalysatoren bei der Herstellung von Aminen aus Alkoholen zu verwenden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sehr viel Piperazin entsteht und sehr hohe Temperaturen notwendig sind.

Es wurde nun gefunden, daß man aus Alkoholen durch Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen in Gegenwart von Wasserstoff und einem Kobalt, Nickel oder Kupfer enthaltenden Katalysator in sehr guter Ausbeute die entsprechenden Amine erhält, wenn man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchführt, der, berechnet auf den Metallgehalt des Katalysators, 70 bis 95 Gewichtsprozent einer Mischung

aus Kobalt und Nickel und 5 bis 30 Gewichtsprozent Kupfer enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Kobalt zu Nickel 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Bevorzugt wird das Gewichtsverhältnis Kobalt zu Nickel wie 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere 1 : 1 und einen Kupfergehalt von 10 bis 20 Gewichtsprozent, insbesondere 15 Gewichtsprozent im Katalysator.

Der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator kann ferner bis zu zwei der Metalle Mangan, Chrom, Zink, Vanadium oder Silber enthalten.

Er kann gegebenenfalls ferner Phosphorsäure oder Borsäure oder ihre Mischung oder die entsprechenden Oxide oder ihre Salze oder Alkalimetalle, z.B. Natrium oder Kalium oder Erdalkalimetalle, z.B. Calcium oder Barium enthalten.

Die gegebenenfalls neben Kobalt, Nickel und Kupfer im Katalysator vorhandenen oben genannten Metalle oder Säuren können in Mengen bis zu 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Metallgehalt des Katalysators, zweckmäßig bis zu 10 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 2 Gewichtsprozent, im Katalysator vorliegen.

Die Umsetzung zwischen Alkohol und Ammoniak oder Amin erfolgt in Gegenwart von Wasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser, bei einer Temperatur von 100 bis 250°C unter einem Druck von mindestens 10 atü.

Als Ausgangsstoffe eignen sich Alkohole, z.B. Äthanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Äthylhexanol, Tridecanol, Stearylalkohol und Cyclohexanol, ferner Alkanolamine, z.B. Äthanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, Hexanolamin, Diäthanolamin, Di-isopropanolamin oder Polyalkohole, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 4,4'-Bishydroxycyclohexylpropan-(2,2), oder Glykoläther, z.B. Methylglykol, Äthylglykol, Butylglykol oder Polyalkylen glykoläther, z.B. Polyäthylene glykoläther, Polypropylene glykoläther und Polybutylene glykoläther.

Bei Verwendung von Ammoniak als zweitem Reaktionsteilnehmer erhält man primäre Amine. Man kann auch primäre Amine als Reaktionsteilnehmer verwenden, dann erhält man sekundäre Amine. Bei Verwendung sekundärer Amine werden entsprechend tertiäre Amine erhalten. Geeignete Amine sind beispielsweise: Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Ammoniak oder die Amine werden in stöchiometrischem Überschuß, bezogen auf den Alkohol, angewendet. Bevorzugt werden mehr als 5 Mol, zweckmäßig mehr als 10 Mol, insbesondere 20 bis 30 Mol Ammoniak oder Amin je Mol einzuführender Aminogruppe angewendet. Der Wasserstoff wird in einer Menge von 5 bis 100 Liter je Mol Alkoholkomponente, insbesondere 10 bis 50 Liter je Mol Ausgangsstoff, zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in Gegenwart von Wasser, z.B. 1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Alkoholkomponente, durchgeführt werden.

Der Katalysator wird auf Träger, beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, aufgebracht. Der Metallgehalt der Katalysatoren beträgt zweckmäßig 5 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 10 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf den gesamten Katalysator.

Kupfer und die Mischung Kobalt/Nickel sind zweckmäßig im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 1 : 3 im Katalysator vorhanden. Die übrigen Metalle Mangan, Chrom, Silber, Zink, Vanadin oder die Säuren Phosphorsäure oder Borsäure oder die Alkalimetalle Natrium oder Kalium oder die Erdalkalimetalle Calcium oder Barium im Katalysator stehen zweckmäßig im Gewichtsverhältnis 1 : 200 bis 1 : 10 zu der Mischung Kobalt/Nickel.

Die Katalysatoren können beispielsweise hergestellt werden, indem man die Metallkomponenten gegebenenfalls zusammen mit den genannten Säuren oder deren Salzen für sich oder auf einem pulverisierten Träger aus ihren Salzen in wässriger Lösung, z.B. mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, fällt oder die Fällung auf einen solchen Träger aufbringt, die neutral gewaschene Masse bei erhöhter Temperatur, z.B. bei Temperaturen von 60 bis 180°C, trock-

net und anschließend die zu Formkörpern, wie Pillen oder Stränge, gepreßte Masse einige Zeit auf erhöhte Temperatur, wie 300 bis 800°C, im Muffelofen erhitzt. Statt der erwähnten Säuren oder deren Salzen kann man auch Säuren oder deren Salze verwenden, die beim Erhitzen in Pyro- oder Polysäuren oder deren Salze übergehen, z.B. Phosphorsäure. Vor Gebrauch wird der Katalysator mit Wasserstoff, vorzugsweise bei Temperaturen von 220 bis 300°C, reduziert.

Andere Kobalt, Nickel und Kupfer enthaltende Katalysatoren erhält man beispielsweise, wenn man wäßrige Lösungen der Nitrate von Kobalt, Nickel, Kupfer, gegebenenfalls auch der genannten Metalle und der anorganischen Säuren oder deren Salzen dem vorgeformten festen Träger zusetzt und anschließend den so erhaltenen Tränkkontakt auf 300 bis 800°C im Muffelofen erhitzt.

Die Umsetzung von Alkohol und Ammoniak oder Amin kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Es kann jedoch von Vorteil sein, als Lösungsmittel den Reaktionsaustrag zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorteilhaft arbeitet man in der Technik kontinuierlich. Diese Arbeitsweise sei hier beispielsweise beschrieben: Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr, das mit einem Katalysator der genannten Zusammensetzung gefüllt ist, wird von oben mit einem Gemisch aus den genannten Alkoholen und Ammoniak oder Aminen im angegebenen Verhältnis sowie zurückgeföhrtem Reaktionsaustrag beschickt. (Das Hochdruckrohr kann auch hydraulisch von unten nach oben beschickt werden). Gleichzeitig dosiert man Wasserstoff zu. Der Wasserstoff wird vorteilhaft mit Ammoniak angereichert im Kreis geführt. Während der Reaktion hält man die beschriebenen Druck- und Temperaturbedingungen ein. Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem er von Ammoniak bzw. Aminen befreit wurde, durch fraktionierte Destillation die gewünschten Amine isoliert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Amine eignen sich zur Herstellung von Emulgier- und Pflanzenschutzmitteln,

Vulkanisationsbeschleunigern und Pharmazeutika.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Sie verhalten sich zu den Raumteilen wie Kilogramm zu Liter.

Die Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 500 Raumteilen Inhalt wird mit einem Katalysator, der 10 Gew.% Kobaltoxid, 10 Gew.% Nickeloxid und 4 Gew.% Kupferoxid auf Aluminiumoxid enthält, gefüllt. Nach Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff bei 250°C werden am Kopf des Hochdruckrohres stündlich 100 Teile Äthanolamin und 350 Raumteile flüssiges Ammoniak zudosiert, wobei man eine Temperatur von 160°C einhält. Durch gleichzeitiges Einpressen von Wasserstoff wird ein Druck von 300 atü aufrechterhalten. Aus dem Reaktionsaustrag wird Ammoniak abdestilliert. Man erhält stündlich 115 Teile eines Gemisches, das nach gaschromatographischer Analyse, wasserfrei gerechnet, 49% Äthylendiamin, 36% Äthanolamin, 6% Piperazin und 8% Polyamine enthält. Die Ausbeute an Äthylendiamin nach einmaligem Durchgang beträgt somit 77%, bezogen auf umgesetztes Äthanolamin.

Beispiel 2

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 500 Raumteilen Inhalt wird mit einem Katalysator, der 10 Gew.% Kobaltoxid, 10 Gew.% Nickeloxid, 4 Gew.% Kupferoxid und 0,2 Gew.% Phosphorsäure, berechnet als P_2O_5 , auf Aluminiumoxid enthält, gefüllt. Unter Versuchsbedingungen, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man stündlich 113 Teile eines Gemisches, das nach gaschromatographischer Analyse, wasserfrei gerechnet, 44% Äthylendiamin, 46% Äthanolamin, 3% Piperazin und 5% Polyamine enthält. Die Ausbeute an Äthylendiamin nach einmaligem Durchgang beträgt somit 82%, bezogen auf umgesetztes Äthanolamin.

Beispiel 3

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 500 Raumteilen Inhalt wird mit einem Katalysator, der 10 Gew.% Kobaltoxid, 10 Gew.% Nickeloxid und 4 Gew.% Kupferoxid auf Aluminiumoxid enthält, gefüllt. Nach Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff bei 250°C werden am Kopf des Hochdruckrohres stündlich 100 Teile einer 80%igen, wäßrigen Hexandiol-(1,6)-Lösung und 350 Raumteile flüssiges Ammoniak zudosiert, wobei man eine Temperatur von 220°C einhält. Durch gleichzeitiges Einpressen von Wasserstoff wird ein Druck von 300 atü aufrechterhalten. Aus dem Reaktionsaustrag wird Ammoniak abdestilliert. Man erhält stündlich 115 Teile eines Gemisches, das nach gaschromatographischer Analyse, wasserfrei gerechnet, 49% Hexamethylenimin, 23% Hexamethylen-diamin, 7% 1-Aminohexanol-(6), 4% Hexandiol-(1,6), 9% N-Amino-hexylhexamethylenimin und 5% Polyamine enthält. Nach Abtrennung des Hexamethylenimins kann der Rest in den Reaktor zurückgeführt werden.

Beispiel 4

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 2000 Raumteilen Inhalt wird mit einem Katalysator, der 10 Gew.% Kobaltoxid, 10 Gew.% Nickeloxid, 4 Gew.% Kupferoxid und 0,2 Gew.% Phosphorsäure, berechnet als P₂O₅, auf Aluminiumoxid enthält, gefüllt. Nach Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff bei 250°C, werden von unten nach oben in das Hochdruckrohr stündlich 500 ml einer 10%igen Lösung von 4,4'-Bis-hydroxycyclohexylpropan-(2,2) in flüssigem Ammoniak dosiert, wobei man eine Temperatur von 220°C einhält. Durch gleichzeitiges Einpressen von Wasserstoff wird ein Druck von 300 atü aufrechterhalten. Aus dem Reaktionsaustrag wird Ammoniak abdestilliert. Man erhält stündlich 53 Teile eines Gemischs, das nach gaschromatographischer Analyse, wasserfrei gerechnet, 3% 2-Cyclohexyl-2(4-aminocyclohexyl)-propan, 87% 4,4'-Bis-amino-cyclohexylpropan-(2,2), 6% 4,4'-Bis-hydroxy-cyclohexylpropan-(2,2) und 3% Rückstand enthält. Die Ausbeute an 4,4'-Bis-aminocyclohexylpropan-(2,2) nach einmaligem Durchgang beträgt somit 92%, bezogen auf umgesetztes 4,4'-Bis-hydroxycyclohexyl-propan-(2,2).

Beispiel 5

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 500 Raumteilen Inhalt wird mit einem Katalysator, der 10 Gew.% Kobaltoxid, 10 Gew.% Nickeloxid, 2 Gew.% Kupferoxid und 0,5 Gew.% Manganoxid enthält, gefüllt. Nach Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff bei 250°C werden am Kopf des Hochdruckrohres stündlich 50 Teile Diäthanolamin und 350 Raumteile flüssigen Ammoniaks zudosiert, wobei man eine Temperatur von 160°C einhält. Durch gleichzeitiges Einpressen von Wasserstoff wird ein Druck von 300 atü aufrechterhalten. Aus dem Reaktionsaustrag wird Ammoniak abdestilliert. Man erhält stündlich 58 Teile eines Gemisches, das nach gaschromatographischer Analyse, wasserfrei gerechnet, 4% Äthylendiamin, 22% Piperazin, 17% N-(β-Hydroxyäthyl)-äthanolamin, 54% Diäthanolamin und 1% Polyamine enthält.

Beispiel 6

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 500 Raumteilen Inhalt wird mit einem Katalysator, der 10 Gew.% Kobaltoxid, 10 Gew.% Nickeloxid, 4 Gew.% Kupferoxid und 0,4 Gew.% Phosphorsäure, berechnet als P₂O₅ enthält, gefüllt. Nach Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff bei 250°C werden am Kopf des Hochdruckrohres stündlich 100 Teile Polypropylenglykol (Molgew.ca. 1 400) und 350 ml flüssigen Ammoniaks zudosiert, wobei man eine Temperatur von 180°C einhält. Durch gleichzeitiges Einpressen von Wasserstoff wird ein Druck von 300 atü aufrechterhalten. Aus dem Reaktionsaustrag wird Ammoniak abdestilliert. Man erhält stündlich 102 Teile eines Produktes, das, wasserfrei gerechnet, eine Aminzahl von 76 besitzt. Das entspricht einem Umsetzungsgrad von 95%.

1953263

O.Z. 26 439

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen durch Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen in Gegenwart von Wasserstoff und einem Kobalt, Nickel und Kupfer enthaltenden Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der, berechnet auf den Metallgehalt des Katalysators, 70 bis 95 Gewichtsprozent einer Mischung aus Kobalt und Nickel und 5 bis 30 Gewichtsprozent Kupfer enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Kobalt zu Nickel 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der neben Kobalt, Nickel und Kupfer bis zu zwei der Metalle Mangan, Chrom, Zink, Vanadium oder Silber enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der außer den Metallen Phosphorsäure oder Borsäure oder ihre Mischung oder ihre Oxide oder Salze enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der zusätzlich ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall enthält.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
Sch

THIS PAGE BLANK (USPTO)